

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-174820

(43)Date of publication of application : 13.07.1993

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 03-338959

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 20.12.1991

(72)Inventor : YASUNAMI SHOICHIRO

KAGAWA OKIMASA

MAEKAWA YUKIO

(54) ORGANIC ELECTROLYTIC SOLUTION SECONDARY BATTERY**(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide an organic electrolytic solution secondary battery with high charge and discharge capacities and with excellent charge and discharge characteristics.

CONSTITUTION: A secondary battery comprises at least a positive electrode consisting of Li-included transition metal chalcogenide, a negative electrode and organic electrolyte. The negative electrode comprises a low graphitization carbon material which, in X-ray diffraction, has crystal thickness L_c of 8–150Å; in C axis direction, face-to-face distance d_{002} of a 002 face of 3.42–3.65Å; and true density ρ (g/cm³) of 1.60–2.20, and mixture of fine carbon grains and/or fine carbon fiber.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3239302

[Date of registration]

12.10.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-174820

(43)公開日 平成5年(1993)7月13日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/58			
	4/02	D		
	10/40	Z		

審査請求 未請求 請求項の数8(全12頁)

(21)出願番号 特願平3-338959

(22)出願日 平成3年(1991)12月20日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 安波 昭一郎

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 香川 興勝

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 前川 幸雄

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】 有機電解液二次電池

(57)【要約】

【目的】 充放電容量が高く、充放電サイクル特性に優れた有機電解液二次電池を得る。

【構成】 少なくともLi含有遷移金属カルコゲナイドからなる正極、負極、および有機電解質からなる二次電池であって、負極として、X線回折におけるC軸方向の結晶厚み L_c が $8 \sim 150 \text{ \AA}$ 、002面の面間隔 d_{002} が $3.42 \sim 3.65 \text{ \AA}$ でかつ真密度 ρ (g/cm^3)の値が $1.60 \sim 2.20$ である低黒鉛化炭素質物と微細カーボン粒子及び／または微細カーボン繊維とを混合して用いる事を特徴とする有機電解液二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも Li 含有遷移金属カルコゲナイドからなる正極、負極、および有機電解質からなる二次電池であって、負極として、X 線回折における C 軸方向の結晶厚み L_c が $8 \sim 150 \text{ \AA}$ 、002 面の面間隔 d_{002} が $3.42 \sim 3.65 \text{ \AA}$ であつ真密度 ρ (g/cm^3) の値が $1.60 \sim 2.20$ である低黒鉛化炭素質物と微細カーボン粒子及び／または微細カーボン繊維とを混合して用いる事を特徴とする有機電解液二次電池。

【請求項 2】 該低黒鉛化炭素質物がポリアクリロニリル系焼成体であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電解液二次電池。

【請求項 3】 該低黒鉛化炭素質物が石炭系コークスであることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電解液二次電池。

【請求項 4】 該低黒鉛化炭素質物がメソフェーズピッチ焼成体であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電解液二次電池。

【請求項 5】 該微細カーボン粒子がカーボンブラックまたは微粒子黒鉛であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電解液二次電池。

【請求項 6】 該微細カーボン繊維が微細繊維状黒鉛であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電解液二次電池。

【請求項 7】 該 Li 含有遷移金属カルコゲナイドが $Li_aCo_bV_cO_d$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電解液二次電池。(式中、 $a=0.1 \sim 1.1$ 、 $b=0.15 \sim 0.9$ 、 $c=1-b$ 、 $d=2 \sim 2.5$)

【請求項 8】 該 Li 含有遷移金属カルコゲナイドが $Li_eCo_fNi_gO_h$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電解液二次電池。(式中、 $e=0.1 \sim 1.1$ 、 $f=0.15 \sim 0.9$ 、 $g=1-f$ 、 $h=2 \sim 2.5$)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、充放電容量が高く、充放電サイクル特性に優れた二次電池、特にリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池は負極活物質としてリチウム金属を用いると、充放電の繰返しにより充電時に活性の高い樹枝状のリチウム金属（デンドライト）や苔状のリチウム金属（モス）が生成し、それが直接またはそれが脱落して間接的に正極活物質と接触して内部短絡を起こすことがあり、サイクル特性が低いのみでなく、発火等取扱上きわめて大きな危険を有している。その対策として、リチウム合金（Al、Al-Mn（US-4,820,599）、Al-Mg（特開昭57-98977）、Al-Sn（特開昭63-6,742）、

Al-In、Al-Cd（特開平1-144,573））を用いる方法が提案されているが、リチウム金属を用いているので内部短絡防止に対する本質的な解決になっていない。近年、リチウム金属を用いない方法として、リチウムイオンまたはリチウム金属を吸蔵・放出できる炭素質化合物を用いる方法が提案されている。炭素質材料は、非晶質部分と結晶性部分とをともに有する低黒鉛化炭素と、種々の低黒鉛化炭素を 2500°C 以上の高温で加熱処理することでほとんど非晶質部分を有さないようにした高黒鉛化炭素とに大別できるが、この両者は物性・性質等において大きく異なり、全く別の材料として扱われている（稲垣道夫著、炭素材料工学、日刊工業新聞社出版（1985年））。また、これらの炭素質材料は天然に産するかあるいは種々の有機化合物を加熱焼成処理して得られることもよく知られたことである。

【0003】 高黒鉛化炭素は本来、充放電容量が高いことが知られているが（フィジカルレビューB、42巻、6424頁（1990））、負極活物質として用いた場合、充電初期に充放電に必要な Li の量よりさらに多くの量の不可逆な容量損失、いわゆるエクスポリエーションを示すことが知られており（ジャーナルオブエレクトロケミカル ソサイエティ、137巻、2009頁（1990））、この容量損失分、正極に過剰な容量を有させねばならず、高い充放電容量を得ることができないという問題がある。この容量損失を防止する方法として WO90/13,924 に、黒鉛化度の高い炭素質物と黒鉛化度の低い炭素質物を混合して用いる方法が提案されているが、黒鉛化度の高い炭素質物を用いることに何ら変わりなく、上記の容量損失を本質的に解決しうるものではない。一方、低黒鉛化炭素を負極に用いた提案が数多くなされている（特開昭58-93,176、同58-209,864、同61-214,417、同62-88,269、同62-90,863、同62-122,066、同62-216,170、同63-13,282、同63-24,555、同63-121,247、同63-121,257、同63-155,568、同63-276,873、同63-314,821、特開平1-204,361、同1-221,859、同2-82,466、同2-155,168、同2-230,660、同1-274,360、同2-284,354、同3-122,974 など）が、低黒鉛化炭素は高黒鉛化炭素に見られる充電初期の容量損失は著しく小さくなるものの、良好なサイクル特性を得ることが難しい。

【0004】 以上のように、充放電容量損失低減、充放電サイクル特性改善などリチウム二次電池用負極活物質に要求される不可欠な性能をともに満足するための、さらなる改良が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の第一の課題

は、充放電容量損失が低減化された有機電解液二次電池を得ることである。本発明の第二の課題は、充放電サイクル特性に優れた有機電解液二次電池を得ることである。

【0006】

【課題を解決するための手段】発明者らは鋭意検討の結果、本発明の課題が、少なくともLi含有遷移金属カルコゲナイドからなる正極、負極、および有機電解質からなる二次電池であって、負極として、X線回折におけるC軸方向の結晶厚み L_c が $8 \sim 150 \text{ \AA}$ 、002面の面間隔 d_{002} が $3.42 \sim 3.65 \text{ \AA}$ でかつ真密度 ρ (g/cm^3)の値が $1.60 \sim 2.20$ である低黒鉛化炭素質物と微細カーボン粒子及び／または微細カーボン繊維とを混合して用いることにより達成することができることを見いだした。

【0007】本発明の二次電池の負極として用いる低黒鉛化炭素は、充電初期の容量損失が小さい点で優れたものであるが、この低黒鉛化炭素にさらに微細カーボン粒子・微細カーボン繊維を混合して負極材料として用いることにより、驚くべきことに充放電サイクル特性を大幅に改善できることを見いだした。

【0008】本発明の二次電池に使用される低黒鉛化炭素としては、X線回折におけるC軸方向の結晶厚み L_c が $8 \sim 150 \text{ \AA}$ 、002面の面間隔 d_{002} が $3.42 \sim 3.65 \text{ \AA}$ でかつ真密度 ρ (g/cm^3)の値が $1.60 \sim 2.20$ である炭素材料を用いることができ、好ましくは $L_c = 10 \sim 130 \text{ \AA}$ 、 $d_{002} = 3.43 \sim 3.62 \text{ \AA}$ 、真密度 ρ (g/cm^3)の値が $1.62 \sim 2.20$ であり、さらに好ましくは $L_c = 12 \sim 120 \text{ \AA}$ 、 $d_{002} = 3.44 \sim 3.60 \text{ \AA}$ 、真密度 ρ (g/cm^3)の値が $1.65 \sim 2.10$ である。このような低黒鉛化炭素は市販の石炭系ピッチや、あるいは石炭系ピッチ、メソフェーズピッチ、有機高分子化合物、縮合多環炭化水素化合物、多環複素環系化合物などをアルゴン等の不活性ガス雰囲気下、または真真空下で焼成することで得ることができる。焼成温度は先に述べた L_c 、 d_{002} 、 ρ の値の範囲内ならば特に限定されないが、好ましくは $400 \sim 2000^\circ\text{C}$ であり、さらに好ましくは $500 \sim 1700^\circ\text{C}$ である。本発明の二次電池に用いられる低黒鉛化炭素として特に好ましくは単独重合体あるいは共重合体などのアクリロニトリル系ポリマーを焼成した炭素であり、繊維状または樹脂状のものなどを用いることができる。繊維状の炭素を用いる場合には、直径 $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ 、長さ $100 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$ のものが好ましく、さらに好ましくは直径 $0.3 \sim 1 \mu\text{m}$ 、長さ $100 \sim 500 \mu\text{m}$ のものである。また、樹脂状の炭素質物を用いる場合には、平均粒径として $2 \sim 150 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、さらに好ましくは $4 \sim 120 \mu\text{m}$ の範囲であり、特に好ましくは $6 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲である。

【0009】本発明に用いられる微細カーボン粒子・微

細カーボン繊維は、カーボンブラック、微粒子黒鉛、微細繊維状黒鉛が好ましいが、さらに好ましくはカーボンブラックと微細繊維状黒鉛であり、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ローラーブラック、ディスクブラック、ケッチェンブラック、気相系黒鉛繊維などがあげられるが、特に好ましくはファーネスブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、気相系黒鉛繊維である。微細カーボン粒子の粒径としては、 $0.005 \sim 0.15 \mu\text{m}$ のものが好ましく、さらに好ましくは $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ のものである。微細カーボン繊維の場合は、直径 $0.2 \mu\text{m}$ 以下、長さ $100 \mu\text{m}$ 以下のものが好ましく、さらに好ましくは直径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下、長さ $50 \mu\text{m}$ 以下のものである。また、本発明の低黒鉛化炭素と微細カーボン粒子・微細カーボン繊維との混合比(重量比)は $99.5 : 0.5 \sim 80 : 20$ の範囲が好ましく、さらに好ましくは $97 : 3 \sim 85 : 15$ である。両者の混合は粉体のまま混合してもよいし、水または有機溶媒を用いて分散混合してもよく、さらには本発明の低黒鉛化炭素に焼成する原料を溶媒に溶解または分散させ、これに微細カーボン粒子・微細カーボン繊維を混練した後に焼成する混合法を用いてもよい。

【0010】本発明の低黒鉛化炭素と微細カーボン粒子・微細カーボン繊維を混合した負極合剤には、通常用いる結着剤や補強剤などを添加することが出来る。結着剤としては、天然多糖類、合成多糖類、合成ポリヒドロキシ化合物、合成ポリアクリル酸化合物や含弗素化合物や合成ゴムがおもに用いられる。それらの中でも澱粉、カルボキシメチルセルロース、ジアセチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、エチレングリコール、ポリアクリル酸、ポリテトラフルオロエチレンやポリ弗化ビニリデン、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体やアクリロニトリル・ブタジエン共重合体などが好ましい。補強剤としては、リチウムと反応しない繊維状物が用いられる。例えば、ポリプロピレン繊維、ポリエチレン繊維、テフロン繊維などの合成ポリマーや炭素繊維が好ましい。繊維の大きさとしては、長さが $0.1 \sim 4 \text{mm}$ 、太さが $0.1 \sim 50$ デニールが好ましい。特に、 $1 \sim 3 \text{mm}$ 、 $1 \sim 6$ デニールが好ましい。負極合剤はコイン型電池やボタン形電池では、加圧してペレットとして用いたり、集電体の上に塗布した後圧延したり、該合剤のプレスシートと集電体を重ねて圧延したりして、シート状電極を作成し、該シート状電極を巻取って円筒型電池に用いることができる。

【0011】本発明に用いることのできるLi含有遷移金属カルコゲナイドからなる正極としては、 MnO_2 、 Mn_2O_4 、 Mn_2O_3 、 CoO_2 、 $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_y$ 、 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_y$ 、 $\text{V}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_y$ 、 $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_y$ 、 V_2O_5 、 V_3O_8 、 V_6O_{13} 、 Co_xV

$1-x O_y$ 、 MoS_2 、 MoO_3 、 TiS_2 などの Li 化合物が好ましい。特に好ましくは $Li_a Co_b V_c O_d$ ($a=0.1\sim1.1$ 、 $b=0.12\sim0.9$ 、 $c=1-b$ 、 $d=2\sim2.5$)、または $Li_e Co_f Ni_g O_h$ ($e=0.1\sim1.1$ 、 $f=0.12\sim0.9$ 、 $g=1-f$ 、 $h=2\sim2.5$) である。遷移金属カルコゲナイドの Li 化合物はリチウムを含む化合物と混合して焼成する方法やイオン交換法が主に用いられる。遷移金属カルコゲナイドの合成法はよく知られた方法でよいが、特に空气中やアルゴン、窒素などの不活性ガス雰囲気下で $200\sim1500^\circ C$ で焼成することが好ましい。

【0012】電解質としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリウム、リン酸トリエステル（特開昭60-23,973）、トリメトキシメタン（特開昭61-4,170）、ジオキソラン誘導体（特開昭62-15,771、同62-22,372、同62-108,474）、スルホラン（特開昭62-31,959）、3-メチル-2-オキサゾリジノン（特開昭62-44,961）、プロピレンカーボネート誘導体（特開昭62-290,069、同62-290,071）、テトラヒドロフラン誘導体（特開昭63-32,872）、エチルエーテル（特開昭63-62,166）、1,3-プロパンサルトン（特開昭63-102,173）などの非プロトン性有機溶媒の少なくとも一種以上を混合した溶媒とその溶媒に溶けるリチウム塩、例えば、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $B_{10}Cl_{10}^{2-}$ （特開昭57-74,974）、(1,2-シメトキシエタン) $_2ClO_4^-$ （特開昭57-74,977）、低級脂肪酸カルボン酸塩（特開昭60-41,773）、 $AlCl_4^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- （特開昭60-247,265）、クロロボラン化合物（特開昭61-165,957）、四フェニルホウ酸（特開昭61-214,376）などの一種以上から構成されている。なかでも、プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンの混合液に $LiClO_4$ あるいは $LiBF_4$ を含む電解液が代表的である。

【0013】また、電解液の他に次の様な固体電解質も用いることができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、 Li の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5N_{12} 、 $Li_3N-LiI-LiOH$ 、 $LiSiO_4$ 、 $LiSiO_4-LiI-LiOH$ （特開昭49-81,8

99）、 $xLi_3PO_4-(1-x)Li_4SiO_4$ （特開昭59-60,866）、 Li_2SiS_3 （特開昭60-501,731）、硫化リン化合物（特開昭62-82,665）などが有効である。有機固体電解質では、ポリエチレンオキサイド誘導体が該誘導体を含むポリマー（特開昭63-135,447）、ポリプロピレンオキサイド誘導体が該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー（特開昭62-254,302、同62-254,303、同63-193,954）、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物（米国特許4,792,504、同4,830,939、特開昭62-22,375、同62-22,376、同63-22,375、同63-22,776、特開平1-95,117）、リン酸エステルポリマー（特開昭61-256,573）、非プロトン性極性溶媒を含有させた高分子マトリックス材料（米国特許4,822,701、同4,830,939、特開昭63-239,779、特願平2-30,318、同2-78,531）が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある（特開昭62-278,774）。また、無機と有機固体電解質を併用する方法（特開昭60-1,768）も知られている。

【0014】セパレーターは、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を持つ、絶縁性の薄膜である。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンなどのオレフィン系の不織布やガラス繊維などが用いられている。さらに、ポリプロピレンやポリエチレンの表面に、側鎖にポリエチレンオキシド基を有するアクリロイルモノマーをプラズマグラフト重合した修飾セパレーターを用いることもできる。

【0015】また、放電や充放電特性を改良する目的で、以下に示す化合物を電解質に添加することが知られている。例えば、ピリジン（特開昭49-108,525）、トリエチルフォスファイト（特開昭47-4,376）、トリエタノールアミン（特開昭52-72,425）、環状エーテル（特開昭57-152,684）、エチレンジアミン（特開昭58-87,777）、 n -グリウム（特開昭58-87,778）、ヘキサリン酸トリアミド（特開昭58-87,779）、ニトロベンゼン誘導体（特開昭58-214,281）、硫黄（特開昭59-8,280）、キノンイミン染料（特開昭59-68,184）、 N -置換オキサゾリジノンと N 、 N -置換イミダリジノン（特開昭59-154,778）、エチレングリコールジアルキルエーテル（特開昭59-205,167）、四級アンモニウム塩（特開昭60-30,065）、ポリエチレングリコール（特開昭60-41,773）、ピロール（特開昭60-79,677）、2-メトキシエタノール（特開昭60-89,075）、 $AlCl_3$ （特開昭61-88,466）、導電性ポリマー電極活物質のモノ

マー（特開昭61-161, 673）、トリエチレンホスホルアミド（特開昭61-208, 758）、トリアルキルホスフィン（特開昭62-80, 976）、モルフォリン（特開昭62-80, 977）、カルボニル基を持つアリール化合物（特開昭62-86, 673）、12-クラウン-4のようなクラウンエーテル類（フィジカル レビュー（Physical Review）B、42巻、6424頁（1990年））、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルフォリン（特開昭62-217, 575）、二環性の三級アミン（特開昭62-217, 578）、オイル（特開昭62-287, 580）、四級ホスホニウム塩（特開昭63-121, 268）、三級スルホニウム塩（特開昭63-121, 269）などが挙げられる。

【0016】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。（特開昭48-36, 632） また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。（特開昭59-134, 567）

【0017】また、正極活物質に電解液あるいは電解質を含ませることができる。例えば、前記イオン導電性ポリマーやニトロメタン（特開昭48-36, 633）、電解液の添加（特開昭57-124, 870）が知られている。また、正極活物質の表面を改質することが出来る。例えば、金属酸化物の表面をエステル化剤により処理（特開昭55-163, 779）したり、キレート化剤で処理（特開昭55-163, 780）、導電性高分子（特開昭58-163, 188、同59-14, 274）、ポリエチレンオキサ이드など（特開昭60-97, 561）により処理することができる。また、負極活物質の表面を改質することもできる。例えば、イオン導電性ポリマーやポリアセチレン層を設ける（特開昭58-111, 276）、 $LiCl$ （特開昭58-142, 771）、エチレンカーボネイト（特開昭59-31, 573）などにより処理することができる。

【0018】電極活物質の担体として、正極には、通常のステンレス鋼、ニッケル、アルミニウムの他に、導電性高分子用には多孔質の発泡金属（特開昭59-18, 578）、チタン（特開昭59-68, 169）、エキスパンドメタル（特開昭61-264, 686）、パンチドメタル、負極には、通常のステンレス鋼、ニッケル、チタン、アルミニウムの他に、多孔質ニッケル（特開昭58-18, 883）、多孔質アルミニウム（特開昭58-38, 466）、アルミニウム焼結体（特開昭59-130, 074）、アルミニウム繊維群の成形体（特開昭59-148, 277）、ステンレス鋼の表面を銀メッキ（特開昭60-41, 761）、フェノール樹脂焼成体などの焼成炭素質材料（特開昭60-112, 254）、 $Al-Cd$ 合金（特開昭60-211,

779）、多孔質の発泡金属（特開昭61-74, 268）などが用いられる。

【0019】集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であればよい。例えば、通常用いられるステンレス鋼、タチンやニッケルの他に、銅のニッケルメッキ体（特開昭48-36, 627）、銅のチタンメッキ体、硫化物の正極活物質にはステンレス鋼の上に銅処理したもの（特開昭60-175, 373）などが用いられる。電池の形状はコイン、ボタン、シート、シリンダーなどいずれにも適用できる。

【0020】

【実施例】以下に具体例を挙げ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

実施例1

ポリアクリロニトリル繊維（旭化成製、商品名カシミロン）を、アルゴンガス雰囲気下、1000℃で1時間焼成し炭素質物を得た。この炭素質物のX線回折における L_c は14.5Å、 d_{002} は3.55Åであり、真密度 ρ は1.79g/cm³であった。この炭素質物90重量%と微細カーボン粒子として市販のアセチレンブラック（電気化学工業製、商品名デンカブラック）10重量%を粉体のまま2時間混合した。この混合された炭素質物90重量%に結着剤としてポリテトラフルオロエチレン（和光純薬製）10重量%を含む合剤を圧縮成形させたペレット（15mmΦ）を作成し、負極材料とした。正極材料として、 $Li0.5Co0.5VO2.5$ を84重量%、アセチレンブラック（電気化学工業製、商品名デンカブラック）10重量%、結着剤としてポリテトラフルオロエチレン（和光純薬製）6重量%の混合比で混合した合剤を圧縮成形させたペレット（13mmΦ）を用いた。正極と負極の理論容量比は1.5とした。なお、負極の理論容量はGIC理論に基づき、372mAh/gとした。電解質としては1Mの $LiBF_4$ （プロピレンカーボネイトと1,2-ジメトキシエタンの等量混合液）を用い、さらにセパレーターとして微孔質のポリプロピレン不織布を用いて、その電解液を不織布に含浸させて用いた。そして、図1のようなコイン型リチウム電池を作成した（電池1）。さらに同様に表1に示したアクリロニトリル系ポリマーを熱処理した炭素質負極を作成し、同様の電池2～14を作成した。電池1～10についてはポリアクリロニトリル繊維を、電池11～13についてはポリアクリロニトリル樹脂を、電池14についてはアクリロニトリル-スチレン共重合体樹脂を用いた。また、電池5と6については、結着剤としてポリテトラフルオロエチレンの代わりにエチレン・プロピレン・ジエン共重合体EPDM（住友化学工業製、商品名ESPRENE）を用いた。これらのリチウム電池を1.0mA/cm²の電流密度で、160mAh/gの

充電、放電は3.2Vでカットの条件で充放電試験を行い、10サイクル目の放電容量および50サイクル目の放電容量を測定し、充放電サイクル特性の評価を行った。

【0021】実施例2

市販の石炭系コークス（新日鉄化学製、商品名LPC-u、 $L_c = 41 \text{ \AA}$ 、 $d_{002} = 3.47 \text{ \AA}$ 、 $\rho = 2.09 \text{ g/cm}^3$ ）を84重量%、市販のアセチレンブラック（電気化学工業製、商品名デンカブラック）8重量%、結着剤として上記のEPDM8重量%の混合比で混合した合剤を塗布（溶剤トルエン）・乾燥・圧縮成形させた負極ペレット（15mm Φ ）を作成し、負極材料とした。そして実施例1と同様にしてコイン型リチウム電池を作成した（電池15）。さらに同様に表1に示した炭素質負極を作成し、同様の電池16～18を作成した。電池17については、結着剤としてEPDMの代わりにポリフッ化ビニリデン（東京化成製）を用いた。また、電池18については、負極として石炭系コークスに代わりにメソフェーズピッチ焼成炭素質物を用いた。これらのリチウム電池について実施例1と同様にして充放電試験を行った。

【0022】実施例3

負極材料としては実施例電池1で述べたポリアクリロニトリル繊維を焼成した炭素質物を用いた。セパレーターとして多孔性のポリプロピレンフィルム（ダイセル化学製、商品名ジュラガード2500）にポリオキシエチレンを側鎖に有するモノマー（新中村化学製、商品名M-40G）をプラズマグラフト重合（グラフト量、2.5mg/cm²）した薄膜を用いた。これ以外は実施例電池1と同様な電池を作成し（電池19）、充放電試験を行った。

【0023】実施例4

微細カーボン繊維として気相法黒鉛繊維（昭和電工製、商品名VG-CF）を用いた以外は実施例電池1と同様な電池を作成し（電池20）、充放電試験を行った。

実施例5

結着剤としてポリテトラフルオロエチレン（三井フルオロケミカル製、商品名テフロン6J）を用いた以外は実施例電池1と同様な電池を作成し（電池21）、充放電試験を行った。

【0024】

【表1】

表1

No	焼成原料	メーカー名 及び商品名	焼成条件	L c (A)	d ₀₀₂ (A)	ρ (g/cm ³)
A	ポリアクリロニトリル繊維	旭化成 カシロン	1000℃/1hr (Ar)	14.5	3.55	1.79
B	"	"	800℃/1hr (Ar)	12	3.61	1.76
C	"	"	1300℃/1hr (Vac.)	17.5	3.53	1.79
D	"	東レ トロン	900℃/1.5hr (Ar)	11.5	3.63	1.77
E	"	東邦レーヨン イスロン	1100℃/0.5hr (Ar)	16	3.55	1.75
F	"	日本イソラン イスラン	1000℃/1hr (Vac.)	16	3.58	1.78
G	"	東レ T-300	(未焼成)	13	3.68	1.69
H	"	東レ M-40	(")	45	3.46	1.88
I	ポリアクリロニトリル樹脂	昭和電工	1000℃/1hr (Ar)	14.5	3.56	1.71
J	"	"	1450℃/1hr (Ar)	25	3.52	1.77
K	"	住友化学	750℃/1hr (Ar)	11	3.64	1.75
L	アクリロニトリル-スチレン 共重合樹脂 (7/3 wt 比)	(合成品)	1100℃/1hr (Ar)	16.5	3.53	1.75
M	石炭系コークス	新日鉄化学 LPC-u	(未焼成)	41	3.47	2.09
N	"	"	1300℃/1hr (Ar)	42	3.46	2.11
O	"	三菱化成 ニードコークス	"	22	3.54	1.99
P	ポリフェニレン	三菱瓦斯化学	1100℃/1hr (Ar)	46	3.47	2.08

【0025】

【表2】

表 2 実施例の電池

電池 No	負極炭素 材料 No	微細カーボン粒子・ カーボン繊維	正極	電解質
1	A	*1 アセチレンブラック 10%	$\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.5}$	イ
2	A	" 16%	"	イ
3	A	" 2%	"	イ
4	B	" 10%	"	ロ
5	C	*2 ケッチェンブラック 10%	"	ロ
6	D	" 10%	$\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{2.5}$	ハ
7	E	*1 アセチレンブラック 8%	"	イ
8	F	" 4%	$\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.5}$	イ
9	G	" 14%	"	イ
10	H	*3 ファーネスブラック 9%	"	ロ
11	I	" 5%	"	イ
12	J	*1 アセチレンブラック 10%	"	イ
13	K	" 10%	$\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{2.5}$	イ
14	L	" 10%	"	イ
15	M	" 10%	"	ロ
16	N	" 3%	$\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.5}$	イ
17	O	" 8%	"	ハ
18	P	" 10%	"	イ
19	A	*2 ケッチェンブラック 10%	"	イ
20	A	*4 黒鉛繊維 10%	"	イ
21	A	*1 アセチレンブラック 10%	"	イ

【0026】

【表3】

表3 表2の続き(比較例の電池)

電池 No	負極炭素 材料 No	微細カーボン粒子・ カーボン繊維	正極	電解質
a	A	無添加	$\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.5}$	イ
b	A	〃	LiCoO_2	イ
c	I	〃	$\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.5}$	イ
d	M	〃	〃	イ
e	P	〃	〃	イ
f	*5	〃	$\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{2.5}$	ロ
g	〃	*1 アセチレンブラック 10%	〃	ロ
h	*6	無添加	$\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.5}$	ハ
i	〃	*1 アセチレンブラック 10%	〃	ハ
j	A	無添加	〃	イ

【0027】

【表4】

表4 表2及び表3の脚注

記号	説明
*1	電気化学工業製 デンカブラック
*2	ライオン・アクゾ製 ケッチェンブラック EC
*3	コロンビアカーボン社製 ファーネスブラック RAVEN 5250
*4	昭和電工製 VG-CF
*5	比較例4のフラン樹脂焼成炭素
*6	比較例5のノボラック樹脂焼成炭素
イ	1M LiBF_4 - プロピレンカーボネート / ジメトキシエタン (1/1 V/V)
ロ	1M LiClO_4 - エチレンカーボネート / ジメトキシエタン (1/1 V/V)
ハ	1M LiCF_3SO_3 - プロピレンカーボネート / ジエチルカーボネート (1/1 V/V)

【0028】 比較例1

負極材料として、カーボンブラックを混合しなかった以

外は実施例電池 1 と同様のポリアクリロニトリル繊維焼成炭素質物からなる負極を有する電池を作成し（電池 a、b）、実施例 1 と同様にして充放電試験を行った。電池 b については正極として $\text{Li}0.5\text{Co}0.5\text{VO}0.5\text{O}2.5$ に代えて、 LiCoO_2 を用いた。

【0029】比較例 2

負極材料として、カーボンブラックを混合しなかった以外は実施例 1 と同様のポリアクリロニトリル樹脂焼成炭素質物からなる負極を有する電池を作成し（電池 c）、実施例 1 と同様にして充放電試験を行った。

【0030】比較例 3

負極材料として、カーボンブラックを混合しなかった以外は実施例 2 と同様の石炭系ピッチコークス、メソフェーズピッチ焼成炭素質物からなる負極を有する電池を作成し（電池 d、e）、実施例 1 と同様にして充放電試験を行った。

【0031】比較例 4

負極材料として特開平 2-66, 856 記載のフラン樹脂焼成炭素質物を用いた以外は実施例 1、比較例 1 と同様な電池を作成し（電池 f、g）、充放電試験を行った。この炭素質物の L_c 、 d_{002} 、 ρ はそれぞれ 12Å 、 3.68Å 、 1.65g/cm^3 であった。電池 f

はカーボンブラック無添加、電池 g はカーボンブラックを添加した。

【0032】比較例 5

負極材料として特開昭 62-122, 066 記載のノボラック樹脂焼成炭素質物を用いた以外は実施例 1、比較例 1 と同様な電池を作成し（電池 h、i）、充放電試験を行った。この炭素質物の L_c 、 d_{002} 、 ρ はそれぞれ 13Å 、 3.70Å 、 1.62g/cm^3 であった。電池 h はカーボンブラック無添加、電池 i はカーボンブラックを添加した。

比較例 6

負極材料として、カーボンブラックを混合しなかった以外は実施例電池 21 と同様の電池を作成し（電池 j）、充放電試験を行った。実施例と比較例で作成した負極炭素質材料の内容を表 1 に、電池の構成を表 2～表 4 に、充放電試験の結果を表 5～表 6 にまとめて示した。表 5～表 6 から、本発明のリチウム二次電池は比較例の電池に対し、放電容量、充放電サイクル特性において優れていることは明白である。

【0033】

【表 5】

表5 実施例電池の評価結果

No.	10サイクル目の放電容量 x (mA H)	50サイクル目の放電容量 y (mA H)	放電容量比 x / y (%)
1	10.5	10.2	97.1
2	11.0	10.5	95.5
3	9.5	7.9	89.2
4	10.2	9.9	97.1
5	10.4	10.0	96.2
6	9.9	9.6	97.0
7	10.2	9.9	97.1
8	10.0	8.8	88.0
9	10.5	10.1	96.2
10	10.1	9.5	94.1
11	10.1	9.1	90.1
12	10.6	10.2	96.2
13	10.3	10.0	97.1
14	10.1	9.5	94.1
15	10.3	9.9	96.1
16	10.0	8.7	87.0
17	10.3	10.1	98.1
18	10.5	10.2	97.1
19	10.2	9.8	96.1
20	10.0	9.4	94.0
21	10.0	9.7	97.0

【0034】

【表6】

表 6 表 5 の続き (比較例電池の評価結果)

N o .	10サイクル目の放電容量 x (mA H)	50サイクル目の放電容量 y (mA H)	放電容量比 x / y (%)
a	9 . 0	5 . 0	5 5 . 6
b	9 . 1	3 . 9	4 2 . 9
c	9 . 2	5 . 2	5 6 . 5
d	8 . 8	4 . 1	4 6 . 6
e	7 . 9	4 . 0	5 0 . 6
f	7 . 2	3 . 6	5 0 . 0
g	8 . 8	6 . 0	6 8 . 2
h	7 . 3	3 . 3	4 5 . 2
i	9 . 0	5 . 9	6 5 . 6
j	9 . 5	6 . 8	7 1 . 6

【0035】

【発明の効果】本発明のように、負極として、X線回折におけるC軸方向の結晶厚み L_c が $8 \sim 150 \text{ \AA}$ 、002面の面間隔 d_{002} が $3.42 \sim 3.65 \text{ \AA}$ でかつ真密度 ρ (g/cm^3)の値が $1.60 \sim 2.20$ である低黒鉛化炭素質物と微細カーボン粒子または微細カーボン繊維とを混合して用いることにより、放電容量、充放電サイクル特性の改良されたりチウム二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に使用したコイン型電池の断面図を示したものである。

【符号の説明】

- 1 負極封口板
- 2 負極合剤ペレット
- 3 セパレーター
- 4 正極合剤ペレット
- 5 集電体
- 6 正極ケース
- 7 ガスケット

【図1】

